УДК 669.85/86.054.83

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ ПРОДУКТОВ ГИДРИРОВАНИЯ ЛИГАТУРЫ Nd–Fe

Е.Ю. Карташов, А.Ю. Макасеев, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов, Ю.Н. Макасеев

Северский государственный технологический институт
E-mail: may@ssti.ru

Проведены исследования коррозии продуктов гидрирования лигатур Nd-Fe в различных средах. Установлен фазовый состав продуктов коррозии. Даны рекомендации по хранению и транспортировке порошков гидридов.

Получение порошков на основе редкоземельных металлов методом гидрирования-дегидрирования находит широкое применение в производстве постоянных магнитов [1]. Производительность аппаратов гидрирования во много раз выше традиционных мельниц, при этом первые не содержат движущихся частей. Гидрирование не требует предварительной подготовки сплавов и исключает недо- и перемол, а также окисление материала. Порошки магнитных сплавов на основе системы Nd-Fe-B с содержанием Nd до 35 мас. %, полученные методом гидрирования-дегидрирования достаточно устойчивы в сухой атмосфере производственных помещений в отличие от механически измельченных порошков, требующих для хранения и транспортировки защитной атмосферы или вакуума [2–4]. Помимо порошков сплавов Nd-Fe-B в технологии получения магнитов находит широкое применение лигатура Nd-Fe с содержанием неодима 70...80 мас. %. Эта лигатура используется для корректировки состава бракованных слитков магнитного сплава, но также может служить исходным сырьем для их получения. Недостатком лигатуры Nd-Fe является ее высокая пластичность и прочность, вследствие чего порошки из нее не могут быть получены механическим способом и она используется в виде крупных кусков, добавляемых в корректируемый расплав. Лабораторные опыты по гидридному измельчению лигатуры показали высокую эффективность предложенного способа, но одновременно показали высокую химическую активность получаемых гидридов. Так как ссылок на свойства продуктов гидрирования лигатур Nd(70...80 %)-Fe в литературе обнаружено не было, нами были проведены исследования коррозионной активности таких порошков и предложены рекомендации по работе с ними.

Объектом исследования служила лигатура состава Nd(70 мас. %)-Fe(ост.). Навеску лигатуры подвергали гидрированию в атмосфере сухого, очищенного на никелиде лантана, водорода. Температура гидрирования составляла 50 °C, давление водорода – 0,15 МПа. Процесс гидрирования вели до тех пор, пока давление водорода в реакторе не стабилизировалось, после чего материал выдерживали еще один час, а затем реактор откачивали до остаточного давления 100 Па, заполняли гелием, охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

Методика экспериментов. Полидисперсный продукт гидрирования массой 32 г переносили в лодочку 50×30×20 мм и помещали в термостатированный заполненный водой эксикатор. Температуру в эксикаторе на протяжении всего эксперимента поддерживали в интервале 20±1 °C. Таким образом, давление паров воды было постоянным и составляло 3,2 кПа.

Периодически – один раз в сутки эксикатор вскрывали, наблюдали за изменением поверхности продукта, взвешивали лодочку и отбирали пробу материала для проведения рентгенофазового анализа.

Обсуждение полученных результатов. В ходе проведенных экспериментов нами установлено, что продукт гидрирования обладает высокой гигроскопичностью. За трое суток его масса, благодаря адсорбции воды возросла более чем на 10 мас. % (рис. 1).

На четвертые сутки гидрид начинал терять массу, что связано, по нашему мнению, с химическими превращениями на поверхности частиц материала. Это подтвердили результаты рентгенофазового мониторинга продуктов (рис. 2).

Из дифрактограммы видно, что уже через сутки происходит практически полная аморфизация поверхности образца. Через двое суток на дифрактограмме появляются достаточно четкие рефлексы фазы $Nd(OH)_3$.

При дальнейшей выдержке во влажной атмосфере продукты уже не претерпевают изменений фазового состава.

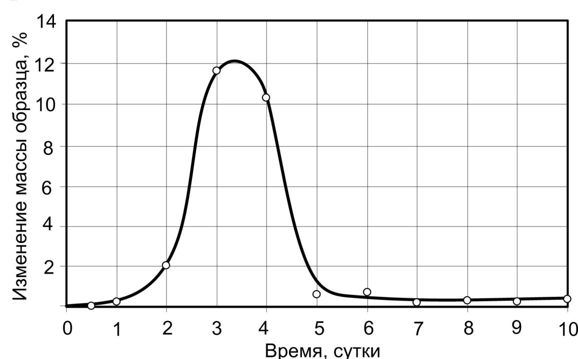


Рис. 1. *Зависимость изменения массы образца от времени выдержки во влажной атмосфере*

Следует отметить, что вследствие высокой аморфизации порошков корродирующих гидридов с помощью рентгенофазового анализа не возможно полностью идентифицировать образующиеся кристаллические фазы. Для более детального рассмотрения этого процесса необходим комплексный физико-химический анализ.

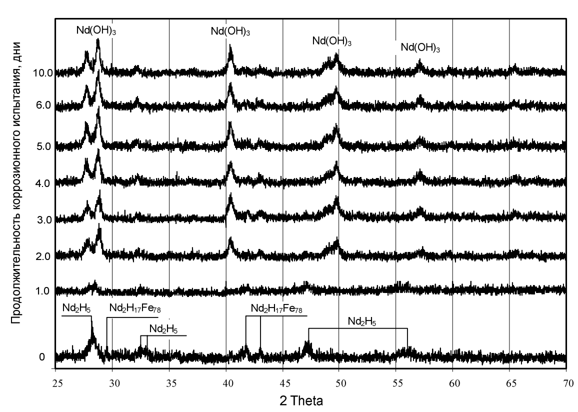


Рис. 2. Фазовый состав (по данным РФА) продуктов коррозии гидридов Nd-Fe

На рис. 3 представлены результаты дериватографического исследования гидридов лигатуры. Из рисунка видно, что в начальный момент происходит удаление адсорбированной воды. При повышении температуры до 150 °С начинается процесс дегидрирования, который проходит в несколько стадий и заканчивается при 400...450 °С. Исследуемая проба находилась в инертной атмосфере, поэтому окисления дегидрированного продукта не происходило.

Во время исследований произошло изменение физических свойств образца. Так, продукты гидрирования, представлявшие собой пластинки различной формы черного цвета превратился в порошок серого цвета (рис. 4) с высокой, порядка 15 м^2/г, площадью удельной поверхности.

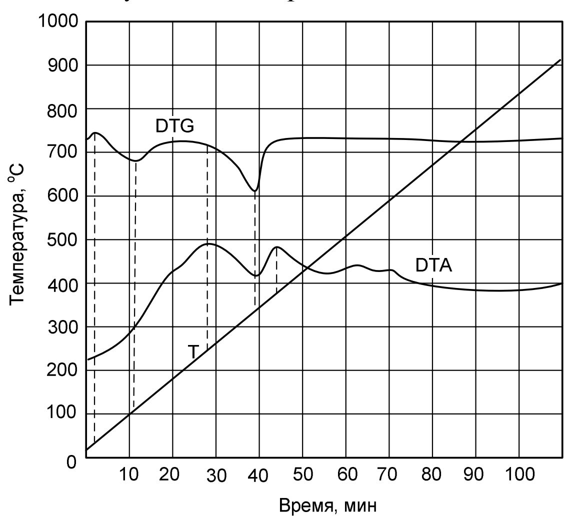


Рис. 3. Дериватограмма разложения продукта гидрирования лигатуры Nd-Fe (скорость нагрева 8...9 град/мин, эталон – кварц, масса образца – 1,8 г, инертная среда – азот)

Для установления оптимальных условий хранения гидридов были также проведены коррозионные испытания в воздушной проточной, воздушной изолированной, инертной и водородной атмосферах. Результаты исследований представлены на рис. 5.

Процесс образования гидроксида неодима сопровождается увеличением мольного объема, благодаря чему объем навески визуально увеличился в полтора-два раза.



Рис. 4 Внешний вид продуктов гидрирования и коррозии лигатуры Nd-Fe

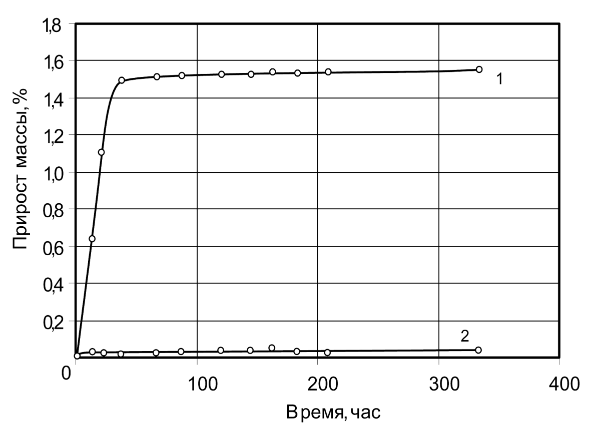


Рис. 5. Зависимость изменения массы продуктов гидрирования лигатуры Nd-Fe в проточной (1) и изолированной (2) воздушной атмосферах

Из рис. 5 видно, что основной процесс коррозии в проточной воздушной атмосфере при комнатной температуре и колебаниях влажности 70...85 % протекает в первые двое суток. В дальнейшем скорость коррозии резко уменьшается практически до нуля. Прирост массы образцов составляет около 1,5 мас. %. В изолированной атмосфере (закрытая пластиковая емкость) прирост массы за 14 сут составил не более 0,04 мас. %. В атмосфере гелия и водорода процесс коррозии не наблюдался.

Выводы

В ходе проведенных исследований установлено, что продукты гидрирования лигатур являются сильно гигроскопичными веществами. Коррозионная активность гидридов лигатуры Nd(70 мас. %)-Fe(ост.) максимальна во влажной атмосфере. При этом, продуктом коррозии является в основном гидроксид неодима. В сухой проточной и изолированной атмосферах скорость коррозии

резко уменьшается. Водородная и гелиевая атмосферы полностью исключают коррозионный процесс. Таким образом, при измельчении лигатур с высоким содержанием неодима методом гидрирования время работы с ними на открытом воздухе должно быть ограничено. Хранение продуктов гидрирования допускается в среде сухих инертных газов или при пониженном давлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. – М.: Наука, 1980. – 239 с.
2. Harris R., Williams A.J. Rare Earth Magnets // Materials World. – 1999. – V. 7. – № 8. – P. 478–481.
3. Михеев В.И. Гидриды переходных металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 212 с.
4. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов: гидриды переходных металлов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.

УДК 661.48.546.16